

10/018732

PCT/JP 00/04000

JP 00/4000 日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 19.06.00  
04 AUG 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 7月26日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第210370号

出願人  
Applicant(s):

鐘紡株式会社

REC'D 04 AUG 2000

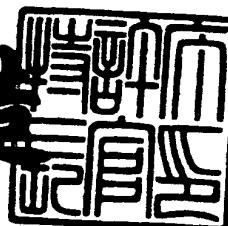
WIPO PCT

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3057458

**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** P110726-01  
**【提出日】** 平成11年 7月26日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** D01F 6/92  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 山口県防府市鐘紡町4番1号 力ネボウ合纖株式会社内  
**【氏名】** 梶山 宏史  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 山口県防府市鐘紡町4番1号 力ネボウ合纖株式会社内  
**【氏名】** 上田 秀夫  
**【特許出願人】**  
**【識別番号】** 000000952  
**【氏名又は名称】** 鐘紡株式会社  
**【代表者】** 帆足 隆  
**【電話番号】** 03-5446-3575  
**【手数料の表示】**  
**【予納台帳番号】** 010205  
**【納付金額】** 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
**【物件名】** 明細書 1  
**【物件名】** 図面 1  
**【物件名】** 要約書 1  
**【ブルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸マルチフィラメント及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 L体が9.8%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり、直鎖状であるポリ乳酸樹脂からなり、イナートが2.0以下、沸水収縮率が12%以下であることを特徴とするポリ乳酸マルチフィラメント。

【請求項2】 L体が9.8%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり、直鎖状であるポリ乳酸樹脂を溶融紡糸し、ローラーヒーター(1)とローラーヒーター(2)の間で延伸した後、ローラーヒーター(2)で熱セットする延伸を行う事を特徴とするポリ乳酸マルチフィラメントの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性を有する合成繊維並びに当該繊維の染色時の染め斑改善に関する製造方法である。

【0002】

【従来の技術】

現在最も広く利用されているマルチフィラメント繊維素材は、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルや、6ナイロン、66ナイロンに代表されるポリアミドなどの合成樹脂である。

【0003】

合成樹脂は大量に安価に製造できるというメリットがある反面、使用後の廃棄方法をめぐる問題がある。すなわち、上述した合成樹脂からなる繊維は自然環境中では殆ど分解せず、焼却をすると高い燃焼熱を発生する恐れがある。

【0004】

そこで、最近では生分解性を有する合成樹脂であるポリカプロラクトンやポリ乳酸等をマルチフィラメント用途に利用する提案がなされている。確かにこれら

の合成樹脂は生分解性を有するという長所があるが、従来の（非生分解性）合成樹脂に較べて染色時の染め斑の点では問題が多い。

## 【0005】

従来ポリ乳酸系生分解性繊維は、通常の紡糸・延伸工程ではイナートが悪く又、微細な糸斑が起きてしまい染色時に染め斑が発生する問題点があった。

## 【0006】

そのために、合成樹脂を原料とする繊維に匹敵する染色時に斑の無いマルチフィラメントを得ることはできなかった。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、繊維の原料となるポリ乳酸の物性を厳しく吟味し、特定の物性のポリ乳酸を用い、紡糸・延伸工程を検討する事によって、フィラメントの糸斑を改善する事により、染色時に染め斑の無いポリ乳酸マルチフィラメントを提供するにある。

## 【0008】

## 【課題を解決する為の手段】

上述の目的は、L体が98%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下で直鎖状であるポリ乳酸樹脂からなる事を特徴とし、特定の紡糸・延伸工程を行う事で得られるマルチフィラメント繊維により達成できる。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明に用いるポリ乳酸は直鎖状の構造を有する。すなわち分岐構造を殆ど持たないものである。従来の提案では、溶融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸を重合する際に少量の分岐剤を添加する事が行われていた。しかしながら、ポリ乳酸繊維の製造に際しては、原料樹脂の分岐構造は、通常のポリエステル繊維に比べて、はるかに紡糸操業性にマイナスに作用する事が本発明者等によって確に認められた。すなわち分岐構造が僅かでも存在するポリ乳酸は分岐構造が無い物に比べると引っ張り強度が弱いという問題がある。

## 【0010】

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸時の糸切れ等、紡糸操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

## 【0011】

本発明に用いるポリ乳酸はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメゾラクチドを原料とするものであるが、L一体の比率が98%以上のものであることが肝要である。これはD一体の比率が上昇すると非晶構造になり、紡糸・延伸工程で配向結晶が進まず、得られる繊維の物性が劣る為である。特に引っ張り強度が著しく低下し、一方沸水収縮率が過大となり、実用上使用する事が不可能である。

## 【0012】

本発明に用いるポリ乳酸は、ポリマー中のSnの含有量が30ppm以下である必要があり、好ましくは20ppm以下である。Sn系の触媒はポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、30ppmを超える量存在すると、紡糸時に解重合が起きてしまい、口金濾過圧が短時間で上昇し、紡糸操業性が著しく低下する。

## 【0013】

Snの量を少なくする為には、重合時に使用する量を少なくしたり、チップを適当な液体で洗浄すればよい。

## 【0014】

本発明に用いるポリ乳酸は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとは後述するGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマー量が0.5重量%を超えると、紡糸・延伸工程で糸切れ等が発生し操業性が著しく低下する。これはモノマー成分が熱により分解する為、ポリ乳酸の耐熱性を低下させるからであると考えられる。

## 【0015】

ポリ乳酸中のモノマー量を少なくする為には、重合反応完了間際に反応槽を真

空吸引して未反応のモノマーを取り除く、重合チップを適当な液体で洗浄する、固相重合を行うなどの方法を行う。

## 【0016】

本発明に用いるポリ乳酸は、その重量平均分子量M<sub>w</sub>が好ましくは12万~22万であり、さらには13万~16万がより好ましい。また、数平均分子量M<sub>n</sub>が好ましくは6万~11万、さらには7万~9万がより好ましい。分子量がこの範囲にあると優れた紡糸性、十分な引っ張り強度を得る事ができるが、この範囲外であると紡糸時の分子量低下が大きく、十分な引張強度を得る事ができない。

## 【0017】

本発明に用いるポリ乳酸は、その相対粘度( $\eta_{re1}$ )が2.7~3.9である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり、十分な引張強度を得る事ができず、逆に高くなると紡糸温度を上げねばならず、紡糸時の熱劣化が大きい。好ましくは、2.9~3.3がよい。

## 【0018】

マルチフィラメントの相対粘度は、紡糸による低下率が低い程良く、例えばマルチフィラメントの場合、ポリマーに対しての粘度低下率は7%以下であること。7%以下の場合、紡糸時のポリマーの分解が殆ど無く、紡糸時の糸切れ等の発生もないため紡糸性が良く、延伸工程での引っ張り強度も特に強くなるからである。

## 【0019】

本発明のマルチフィラメントのイナートは2%以下が必要である。2%を超えると染色時の染め斑がひどく使用する事はできない。好ましくは1%以下である。

## 【0020】

次に本発明の製造方法について説明する。

本発明は、上述した特定の組成・物性を有するポリ乳酸樹脂を溶融紡糸した後、ローラーヒーター(1)とローラーヒーター(2)の間で延伸した後、ローラーヒーター(2)で熱セッティングする事を特徴とするポリ乳酸マルチフィラメントの製造方法である。この概略を図1に示した。

## 【0021】

これに対して、従来の一般的な延伸方法は図2に示したようなものである。未延伸糸10をローラーヒーター(21)とコールドローラー(23)の間で延伸して、プレートヒーター(22)で熱セットを行い、コールドローラーを経て巻き取り延伸糸20を得る。

## 【0022】

本発明の製造法において、ローラーヒーター(1)の温度はマルチフィラメントを配向・結晶化させるのに100℃～125℃が好ましい。

## 【0023】

本発明のマルチフィラメントの延伸時の熱セットはローラーヒーター(2)で行う必要がある。ローラーヒーターを使用する事で、ローラーヒーター(1)の直下に延伸点を固定する事ができ、微細な糸の纖度斑を防ぐ事ができる。

## 【0024】

微細な糸の纖度斑はマルチフィラメントの直径に対して±7%の範囲にする事がこのましく、さらに好ましくは±5%以下である。この範囲であると染色時に染め斑が見られず、良好な染色を行う事ができる。

## 【0025】

ローラーヒーター(2)の熱セット温度は、得られる繊維の沸騰値を考慮すると125～150℃が好ましい。更にフィラメントの生産性等を考慮すると135～150℃が好ましい。

## 【0026】

## 【発明の効果】

本発明の延伸方法を用いてポリ乳酸マルチフィラメントを延伸すれば、染色時に染め斑の無いポリ乳酸繊維を得る事が出来る。

## 【0027】

## 【実施例】

以下、実施例により具体的に本発明を説明する。最初に、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

## 【0028】

## &lt;分子量&gt;&lt;モノマー量&gt;

試料を 10 mg / mL の濃度になるようクロロホルムに溶かした。クロロホルムを溶媒として GPC 分析を行い  $M_w$ 、 $M_n$  を測定した。検出器は RI を用い、分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた。  
分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた。  
なお、分子量 1000 以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量を算出した。

## 【0029】

<相対粘度  $\eta_{re1}$ >

フェノール / テトラクロロエタン = 60 / 40 (重量比) の混合溶媒に試料を 1 g / dL の濃度になるよう溶解し、20°C でウベローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

## 【0030】

## (紡糸時粘度低下率)

紡糸ノズルから出てきたマルチフィラメントの相対粘度 ( $\eta_{re1}$ ) を測定し、次式により求めた。本実施例における溶融ポリマーの滞留時間は約 10 分である。

$$\text{紡糸時粘度低下率 (\%)} = \left\{ \frac{(\text{ポリマー相対粘度} - \text{フィラメントの相対粘度})}{\text{ポリマー相対粘度}} \right\} \times 100$$

## 【0031】

## &lt;Sn含有量&gt;

0.5 g の試料を硫酸 / 硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して 50 mL 溶液とし、ICP 発光分析法により測定した。

## 【0032】

## (強伸度の測定)

島津製作所製引っ張り試験機を用い、試料長 20 cm、速度 20 cm/min で引っ張り試験を行い破断強度を引っ張り強度、破断伸度を伸度とした。

## 【0033】

## (沸水収縮率)

初期値 50 cm の試料に初期過重 200 mg をかけて沸騰水中に 15 分間浸漬

し、5分間風乾した後、次式により沸水収縮率を求めた。

$$\text{沸水収縮率 (\%)} = (\text{初期試料長} - \text{収縮後の試料長}) / \text{初期試料長} \times 100$$

## 【0034】

(イナート)

ツエルベガーウスター(株)製 USTER-TESTER 4を用い、測定速度50m/min、撚数5000r.p.mにてイナート(U%)の測定を行った。

## 【0035】

(糸の纖度班)

ツエルベガーウスター(株)製 USTER-TESTER 4を用い、測定速度50m/min、撚数5000r.p.mにて得られたマルチフィラメントの直径の班が±何%かを測定した。

## 【0036】

(染色性)

延伸後のフィラメントで織物を試織し、分散染料を用いて常圧染色を行なった後、染色性を染色斑、寸法安定性、ピーリング等を基準に以下2段階(○、×)にて評価した。

○：染色性良好

×：染色斑不良

## 【0037】

(毛羽)

延伸で巻き取った糸の毛羽の発生具合を、以下の2段階の基準(○、×)で評価した。

○：毛羽の発生がない

×：毛羽の発生が見られる。

## 【0038】

[ポリマーの重合]

L-ラクチド、D-ラクチドを原料として、オクチル酸スズを重合触媒として、定法によりポリ乳酸を重合した。比較の為に、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%を加えたものも重合した。得られたポリマーは135℃で固相重合

を行い、残存モノマー量の低減を図ったが一部は比較のために固相重合を行わなかった。

[0039]

### 実施例 1～2、比較例 1～8

実施例1～2、比較例1～8  
各ポリ乳酸ポリマーを所定の温度で溶融し、直径0.3mmの口金から紡出し、  
3000m/minにて巻き取った後、延伸を行い、75d/24fのマルチ  
フィラメントを作成し染色性の評価を行った。

[0040]

【0040】 比較例1～2は残存S<sub>n</sub>量と、モノマー量が多い時の結果である。残存S<sub>n</sub>量と、モノマー量が多い時は紡糸時の粘度低下が大きく紡糸性は不良であり、延伸時に毛羽の発生が見られ染色時にピーリングが発生し不調であった。

[0·041]

【0041】  
比較例3はポリマー粘度、分子量( $M_w$ 、 $M_n$ )が低いため、強度が低く又、毛羽の発生が見られ染色性は不調であった。比較例4はポリマー粘度、分子量( $M_w$ 、 $M_n$ )が高いため紡糸温度を上げなければならず、そのために紡糸時の粘度低下も大きく、延伸時に毛羽の発生が見られ染色時にピーリングが発生し不調であった。

[0042]

【0042】 比較例5は分岐構造の有り／無し以外は、実施例1とほぼ同様の物性を持つポリマーであるが、分岐構造が有る比較例5は、延伸時に毛羽の発生が見られ、かつ染色性は不良であった。

[0043]

【0043】 比較例7～8と、実施例1～2は同じポリマーを用いて延伸後の熱セットをローラーヒーターとプレートヒーターで行った時の比較であるが、プレートヒーター使いのフィラメントは延伸点が固定されず、セット温度を変えてもイナート、糸斑は改善されず、染色時に染め斑が発生し不調であったが、ローラーヒーターセットのフィラメントについては、糸斑も問題はなく良好な染色性を得る事ができた。

[0044]

【表1】

	比較例							
No	1	2	3	4	5	6	7	8
Sn含有量 (ppm)	62	18	16	15	19	21	16	←
ホリマー 相対粘度 ( $\eta_{rel}$ )	2.94	2.92	2.50	4.02	3.04	3.05	3.05	←
モノマー量 (重量%)	0.24	1.02	0.25	0.24	0.26	0.27	0.24	←
Mw/10 <sup>4</sup>	13.5	14.4	10.0	23.8	14.8	14.5	14.8	←
Mn/10 <sup>4</sup>	6.6	7.0	5.0	12.1	7.6	7.1	7.6	←
分歧構造	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	←
L体(%)	95.5	98.2	97.6	97.0	99.0	92.6	98.6	←
紡糸温度(℃)	230	230	230	245	230	230	230	230
紡糸粘度 低下率(%)	18	10	16	15	6	3	4	4
延伸倍率	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
ローラーヒーター(1) ℃	110	110	110	110	110	110	110	110
ローラーヒーター(2) ℃	135	135	135	135	135	135	—	—
アラートヒーター ℃	—	—	—	—	—	—	135	115
引張強度(g/d)	3.00	3.78	3.21	4.02	3.98	3.03	5.12	5.15
伸度(%)	26.3	27.6	26.8	30.2	29.6	30.3	30.3	30.5
沸水吸縮率(%)	11.2	10.2	10.2	10.3	10.2	30.5	9.6	15.0
イナート(U%)	1.78	1.23	1.83	1.82	1.54	1.56	3.80	2.50
糸斑(%)	±6	±5	±5	±6	±5	±5	±15	±10
毛羽	X	X	X	X	X	O	O	O
染色性	X	X	X	X	X	X	X	X

【0045】

【表2】

	実施例	
No	1	2
Sn含有量 (ppm)	16	←
ポリマー 相対粘度 ( $\eta$ rel)	3.05	←
モノマー量 (重量%)	0.24	←
$M_w/10^4$	14.8	←
$M_n/10^4$	7.6	←
分岐構造	無し	←
L体(%)	98.6	←
紡糸温度(°C)	230	230
紡糸粘度 低下率(%)	4	4
延伸倍率	1.7	1.7
ローラーヒーター(1) ℃	110	110
ローラーヒーター(2) ℃	135	150
プレートヒーター ℃	—	—
引張強度(g/d)	5.15	5.18
伸度(%)	28.7	27.6
沸水収縮率(%)	9.6	8.0
イナート(U%)	1.20	1.19
糸斑(%)	±5	±5
毛羽	○	○
染色性	○	○

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の延伸工程の概略図である。

## 【図2】

従来の延伸工程の概略図である。

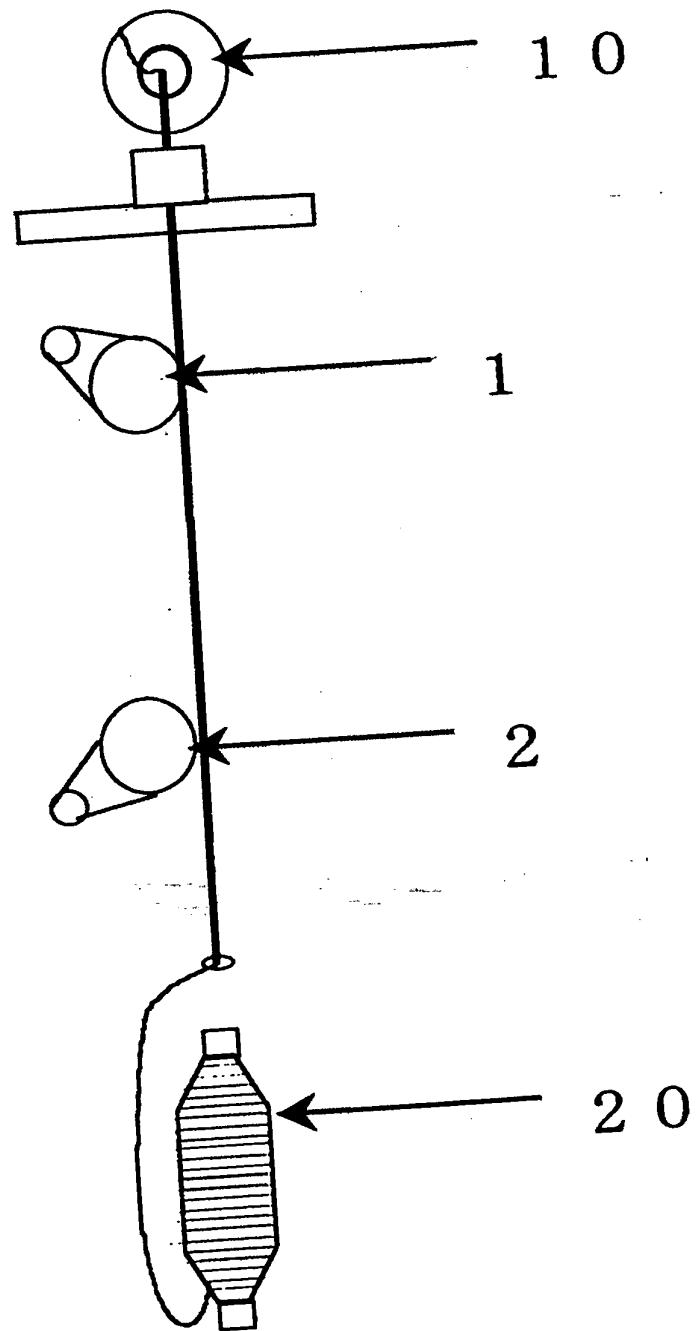
## 【符号の説明】

1、2	ローラーヒーター
10	未延伸糸
20	延伸糸

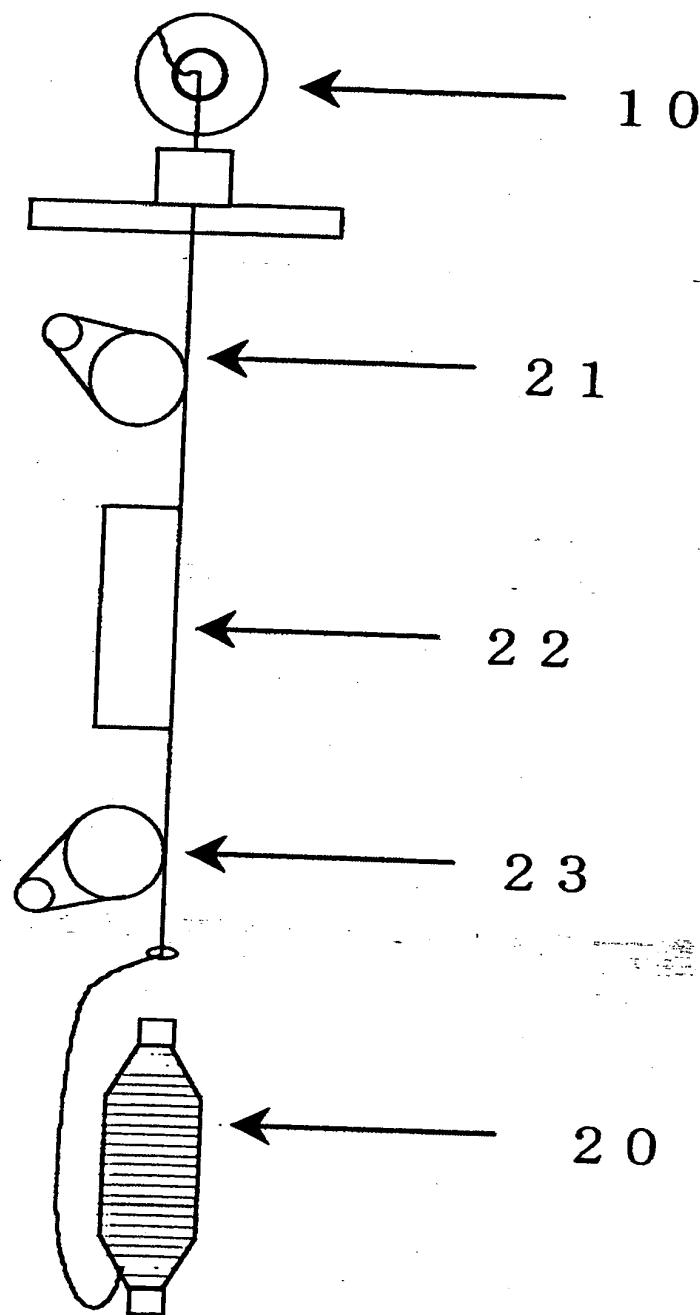
- 21 ローラーヒーター
- 22 プレートヒーター
- 23 コールドローラー

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】染色性に優れるポリ乳酸繊維とその製造方法を提供する。

【解決手段】L体が95%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Snの含有量が30 ppm以下であり、直鎖状であるポリ乳酸樹脂を使用し、イナートが2.0以下、沸水収縮率が12%以下であることを特徴とするポリ乳酸マルチフィラメント。

【選択図】図1

出願人履歴情報

識別番号 [00000952]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都墨田区墨田5丁目17番4号  
氏 名 鐘紡株式会社

